

公告 昭 37.11.14 出願 昭 35.8.29 特願 昭 35-36518

優先権主張 1959.8.29 (ドイツ国)

発 明 者	フリッツ、エンデルマン	ドイツ国ウイースバーデン、クリッツカレ、ストラッセ36
同	ウィルヘルム、ノイゲパウエル	ドイツ国ウイースバーデン、ビーブリツヒ、フオルカーストラッセ19
同	マキシミリアン、カール、ライヘル	ドイツ国ウイースバーデン、ビーブリツヒ、ヨゼフ、ブリックス、ストラッセ6
出 願 人	カレ、アクチエンゲゼルシャフト	ドイツ国ウイースバーデン、ビーブリツヒ、ラインガウストラッセ190~196
代 表 者	カール、トレーツェル	
同	リウス、フオツス	
代理人 弁護士	ローランド、ゾンデルホフ	

(全8頁)

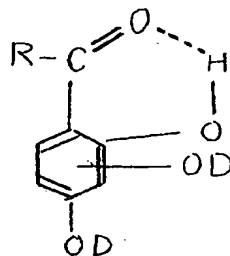
写真製版用の感光性材料

発明の詳細な説明

ナフトキノーン(1・2)-ジアジドスルホン酸エステルより成るかまたはこれを含む層を層支持体上例えばアルミニウムや亜鉛からなる主として金属板または金属バク上に形成して印刷原版、特に平版印刷用原版を作ることは公知である。設けた層を乾かした後、こうして得た感光性材料は原本の下にして露光し、露光した層は稀アルカリ性溶液、例えば稀薄なリン酸二ナトリウム溶液またはリン酸三ナトリウム溶液により現像する。陽画原本を用いると、像は原本の陽画を複製し、これが脂肪性印刷インキを受付ける。こうして得られる印刷原版からは、印刷機にかけて原本の複写を印刷することができる。

公知のナフトキノーン(1・2)-ジアジドスルホン酸エステルは、常温では有機溶剤に比較的僅かしか溶解せず、またアルカリ可溶性樹脂とは事実上調和しないで、短時間放置するだけで析出するという欠点がある。その上に公知のエステルは、層中で晶出する傾向がある。

さて本発明は、金属または紙の層支持体と感光層とより成る写真製版用の感光性材料であつて、その特徴とするところは感光層にける感光性物質の全部または一部が少くとも一種の一般式：



〔式中Dはナフトキノーン(1・2)-ジアジド(2)-4-スルホン基またはナフトキノーン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン基を、Rはアリールまたは置換アリールを表わす〕のナフトキノーン(1・2)-ジアジド(2)-スルホン酸エステルより成る点にある。

R中に存在し得る置換分としては、例えばアルキル残基、アルコキシ残基、ナフトキノーン(1・2)-ジアジドスルホン基およびハロゲン原子が挙げられる。

本発明による複写層を有する感光性材料は、極めて高い刷り上り率を生じる平版印刷用原版の製造に適している。その際特に有利なのは、これらの感光性物質をメタクレゾールホルムアルデヒド樹脂-ノボラック型のアルカリ溶性樹脂と一緒に用いることである。この場合一般に少量の添加で即ち例えば約0.5~2%の樹脂添加で印刷成績の向上をもたらす。この量以下または以上の樹脂を添加してもよいが、しかしこれによつて多くの場

合に、それ以上の印刷成績の向上はもはや得られない。もつとも凸版および凹版印刷用の原版を作るのに適した高度に耐腐蝕性の層を製造する場合には、前記感光性化合物をアルカリ溶性樹脂と1:1~1:6、特に1:2~1:4の割合で混合する。要求された耐腐蝕性には高い樹脂添加分を必要とすると共に、層を露光後に十分現像し得るためには、感光性物質が層中に相当の量で存在する必要があるから、感光性物質の樹脂との調和性および可溶性が高度に要求されることになるが、従来公知の化合物ではこの要求は満たされない。

本発明による化合物はその特殊の構造により、即ち分子内でフェニル核につく多数のナフトキノン-1,2-ジアジドスルホン酸残基と、同じ核内にあつてカルボニル基へのホ素橋をもつOH基とにより室温における有機溶剤への可溶性および高い樹脂添加分との調和性の点で特に有利な性質を示す。これによつて初めて、特に凸版および凹版印刷用の原版を作るのに適した均質で高度に耐腐蝕性の層の製造が可能となりしかもこれらの層は面倒な方法でビグメント紙上に移すのとは違つて直接に板または円筒の形の腐蝕すべき金属上に設けることができるのみならずビグメント紙を用いる方法では陽画から陰画が得られるのに反して陽画から陽画が得られることにより操作が簡単となる。

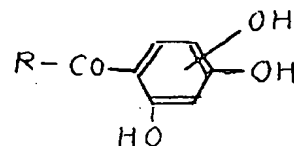
本発明により感光層の形成に使用する前記一般式の、CO基の隣接位置にOH基を有するナフトキノン-（1・2）-ジアジド-（2）-スルホン酸エステルは、水に不溶性である。層支持体上で欠点のない層を得るには、前記一般式のナフトキノン-（1・2）-ジアジド-スルホン酸エステルの溶剤として、これらのエステルが室温で十分な量で可溶性であるような有機溶剤を層形成溶液の製造に用いるのが有利である。もし加熱した溶剤にこれらのエステルを溶解するときは、ジアゾ基の部分的分解を生じる虞れがあるからである。適当な溶剤としては、例えばグリコールモノメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、酢酸ブチルのような脂肪族エステル、メチルイソブチルケトンのような脂肪族ケトン、アセトン、ジオキサンなどが挙げられる。これらの溶剤は、層形成溶液にアルカリ可溶性樹脂を添加する場合（これは腐蝕できる層を工業的に製造する場合に特に重要である）にも使用できる。

前記一般式のナフトキノン-（1・2）-ジアジドスルホン酸エステルは単独でも、相互に混合しても、感光層の製造に使用することができる。

これらのものは、文献で公知に属する他のオルド-キノン-ジアジド-スルホン酸エステルと混合しても層支持体上に設けることができる。層の形成は常法により、本発明によるスルホン酸エステルを含む層形成溶液を予め用意した金属性の層支持体上にはねかけによるか、刷毛塗りするか、流しこむか、その他適当な方法で行ない、次いで設けた層を乾かす。

前記一般式のナフトキノン-（1・2）-ジアジド-（2）-スルホン酸エステルが層支持体上に形成する層は、晶出現象を示さず、従つて印刷原版の光機械的製造用の感光性材料の製造に特に好適である。この感光性材料からは光機械的の常法で次のようにして印刷原版が得られる。即ち原本を通して感光層に光を当て、露光した層を稀アルカリ性溶液で現像するのであるが、その像は一般にある程度強く黄色に着色されている。引続きこの現像した層を水洗し、金属性層支持体を、場合によりデキストリンまたはアラビア・ゴムを加えた約1%のリン酸溶液で処理することにより現像剤で露呈させられた個所を保水性にする。脂肪性印刷インキをこの印刷原版に塗れば、インキは本来の感光層の付着残留する個所により保持されるので、陽画原本からは陽画複写が得られる。

本発明により使用する前記一般式のナフトキノン-（1・2）-ジアジド-（2）-スルホン酸エステルは、次のようにして得られる、即ち次式の化合物：

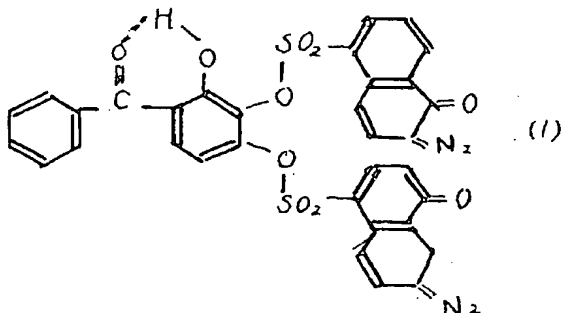


（式中Rは前記一般式と同様にアリール残基または置換アリール残基を表わす）

1モル溶液を、ナフトキノン-（1・2）-ジアジド-（2）-スルホンクロリド2モルの溶液と一緒にし（溶剤としてはジオキサンを用いるのが有利である）、常温で炭酸アルカリまたは重炭酸アルカリの水溶液を滴加して両原料物質の縮合を起こさせ、所望の反応生成物とするのである。染料もしくは好ましからぬ副産物の形成を避けるには、反応の終了後に水性ジオキサン溶液から僅かに弱アルカリ性か中性の反応を呈するように縮合剤を反応混合物に添加する。得られるケステルに適する溶液についてはすでに述べた。

本発明によるナフトキノーン(1・2)-ジアジド-スルホン酸エステルの製造に関する以上の一般的説明を補足して、若干の化合物の製造につき次に説明する：

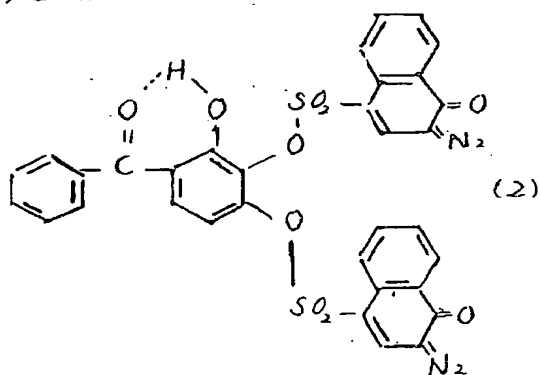
2・3・4-トリオキシベンゾキノーンビスー〔ナフトキノーン(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル-(3・4)〕



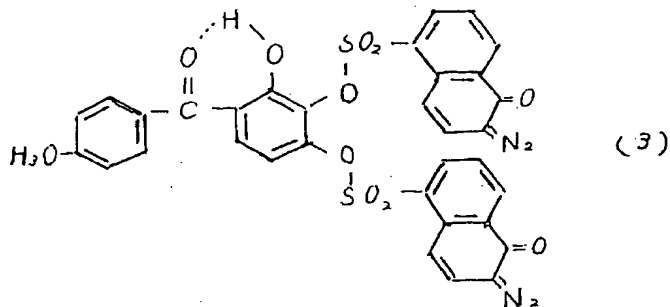
2・3・4-トリオキシベンゾフェノン11.5g (1/20モル) をジオキサン75cm³に溶かし、少量の獣炭を加えて溶液を濾過する。

ナフトキノーン(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホクロリド27g (1/10モル) をジオ

2・3・4-トリオキシベンゾフェノンビスー〔ナフトキノーン(1・2)-ジアジド-(2)-4-スルホン酸エステル-(3・4)〕



4'-メトキシ-2・3・4-トリオキシベンゾフェノンビスー〔ナフトキノーン(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステル-(3・4)〕



キサン160cm³に溶かし、少量の獣炭を加えて溶液を濾過する。

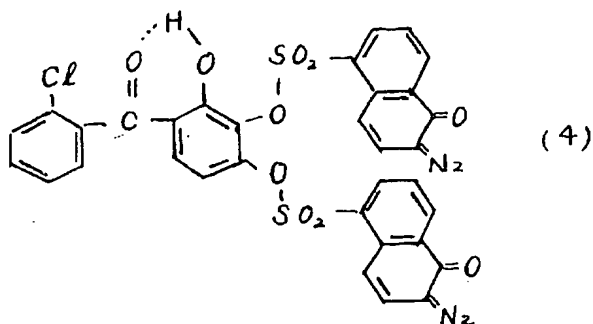
前記両濾液を一緒にしたもの、10%炭酸ナトリウム溶液150cm³を十分に攪拌しながら5分間にわたって滴加し、室温でさらに20分間この反応混合物を攪拌した後、15%塩酸50cm³と水300cm³を加える。最初に暗褐色に着色された樹脂状生成物が析出する。母液をサイホンで除き、析出した生成物が黄色に着色された、よく濾過できる物質となるまで、繰返して新鮮な水を添加する。このものを濾別し、濾過残渣を5%リン酸二ナトリウム溶液400cm³中に投じ、これを室温で14時間攪拌してから、濾過する。濾過残渣を中性になるまで水洗する。さらに精製するためまだ湿った濾過残渣を酒精500cm³中で3時間室温で攪拌し、濾過し、短時間酒精で洗い、蒸溜水500cm³で半時間浸出して生成物の包含する溶剤を除く。それから濾過し残渣を水洗して乾かす。

同様の方法でさらに次のようなナフトキノーン(1・2)-ジアジド-(2)-スルホン酸エステルが得られる：

(4)

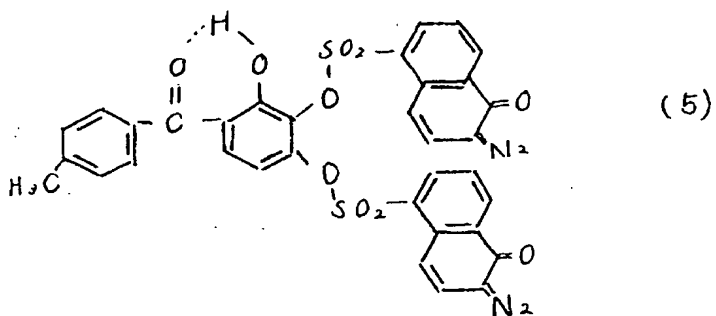
特公 昭 37-18015

2'-クロル-2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ビス-
[ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン
酸エステル-(3・4)]



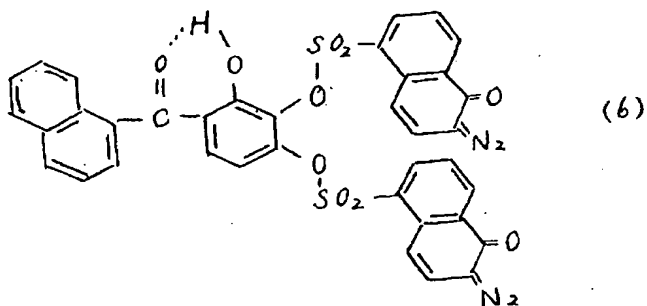
(4)

4'-メチル-2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ビス-
[ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド-(2)-5-スルホン
酸エステル-(3・4)]



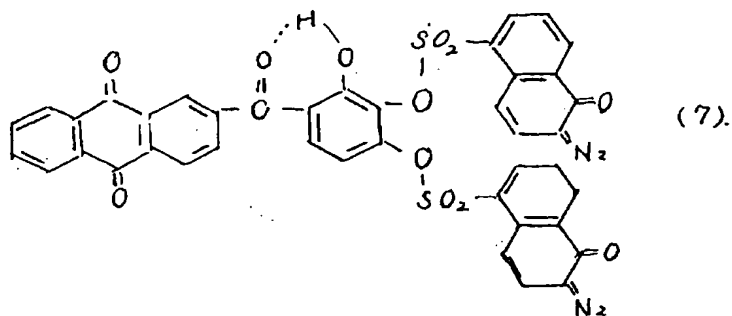
(5)

2・3・4-トリオキシフェニル-ナフチル-(1')-ケトン-
ビス-[ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド-(2)-5-スル
ホン酸エステル-(3・4)]



(6)

2・3・4-トリオキシフェニル-アントラキノ-ン(2)-
ケトン-ビス-[ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド-(2)-
5-スルホン酸エステル-(3・4)]

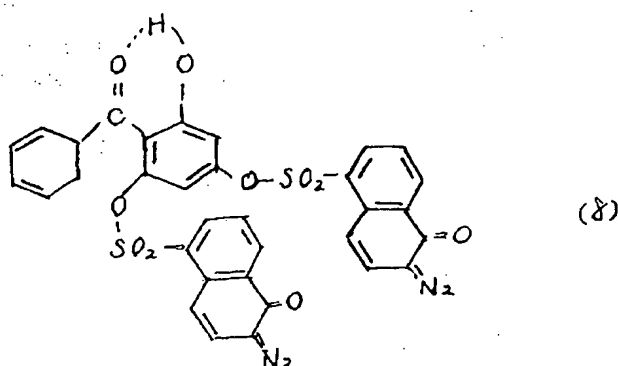


(7)

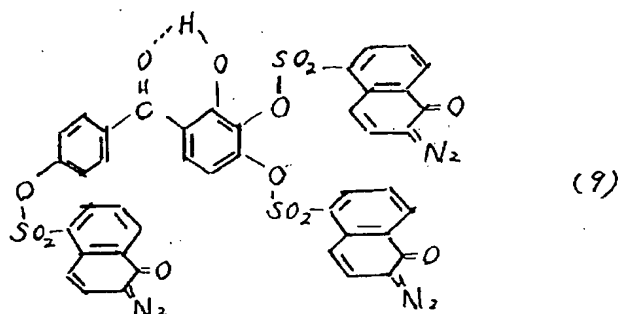
(5)

特公 昭 37-18015

2・4・6-トリオキシベン
ゾフェノン-ビス-〔ナフトキ
ノン-〔1・2〕-ジアジド-5-
スルホン酸エステル-〔2・4〕〕



2・3・4・4'-テトラオキ
シベンゾフェノン-トリス-
〔ナフトキノ-〔1・2〕-ジ
アジド-〔2〕-5-スルホン酸
エステル-〔3・4・4'〕〕



例 1

式1の物質2gをグリコールモノメチルエーテル100cm³に溶かし濾過した溶液で、粗面化したアルミニウム・ハク上に層を形成させ、その層を熱風で乾かす。印刷原版を作るため、ハクの層の面を原本の下にして露光し、露光した層を約1.5%のリン酸三ナトリウム水溶液に浸した綿球で処理すると、光の当らなかつた個所には原本の黄色に着色された像が残る。ハクを水洗いした後、アラビア・ゴムまたはデキストリンを含む1%リン酸に浸した綿球で像の部分を試い、印刷インキをすり込んで、印刷準備を完了する。

例 2

式2の物質2gをグリコールモノメチルエーテル100cm³に溶かし、例1と同様に操作する。原本の下にして露光した後、水1l中に結晶リン酸三ナトリウム20gと結晶リン酸二ナトリウム40gとを溶解含有する現像剤で露光した層を現像する。ハクを水洗いした後、1%リン酸に浸した綿球で像部を試い、印刷インキをすり込ませて、印刷できる状態にする。

例 3

式3の物質2gを、グリコールモノメチルエーテル80cm³と酢酸ブチル20cm³の混合物に溶かし、

引続き例2により操作する。

例 4

式1と5の物質を4:1の割合で混合し、この混合物2.5gをグリコールモノエチルエーテル100cm³に溶かし、濾過した溶液で粗面化したアルミニウム・ハク上に層を設け、熱風で層を乾かす。以下引続き例1により操作する。

例 5

グリコールモノメチルエーテル80cm³と酢酸ブチル20cm³の混合物に、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラック(例えばAlnovol 429Kの商品名で市販の製品)7gと、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-〔1・2〕-ジアジド-〔2〕-5-スルホン酸エステル(ドイツ特許第938233号明細書参照一式10)1.4gと、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-〔1・2〕-ジアジド-〔2〕-5-スルホン酸-ビス-エステル(式1)1.4gとを溶解する。濾過した溶液で粗面化したアルミニウム・ハクに層を施し、熱風で層を乾かす。透明陽画の下にして露光した後、露光した個所の光分解生成物および樹脂を、10~15容量部のグリコールモノメチルエーテル含有の2.5%リン酸三ナトリウム水溶液で拭って溶かし去り、引続

き等を、1.7%リン酸を含む綿球で処理して定着させる。手動によるかオフセット機でインキを施せば、このハクは印刷にける準備が完了する。

例 6

式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-ビス-エステル2gと、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-エステル1gと、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラック(例5参照)10gとをグリコールモノメチルエーテル100cm³に溶かし、この溶液にヒマシ油0.3gとメチルバイオレットBB〔シユルツ染料表、第7版、第1巻(1931年)327頁No.783〕0.5gを加え、溶液を濾過し、これをもつて常法で、例えば遠心流しこみ機にかけて、汚れない研磨した亜鉛板上に層を設け、熱風で層を乾かす。ステロ版を作るため、この亜鉛版の層側を透明陽画の下にして露光し、像に準じて露光された層面を、10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルを含む約2.5%のリン酸三ナトリウム溶液に浸した綿球で処理する。層の光の当たった部分はその際、亜鉛の表面から除かれると共に、原本の下で保護された層の部分(像)は金属性支持体上に残る。現像した亜鉛板を水道の流水で洗い流した後、攪拌羽根を備えた磁器槽中で亜鉛板を、普通の多段式腐蝕法によるかまたは一段式腐蝕の新しい操作法により、7~8%の硝酸で適当に蝕刻する。

例 7

グリコールモノメチルエーテル100cm³に2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-エステル2gと式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-ビス-エステル2gとm-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラック10gとを溶かし、ゴマ油0.3と塩酸ローズアニリン(前掲シユルツ染料表、324頁、No.780)0.5gを加え、溶液を濾過し、これをもつて平らに磨いた銅板上に層を設ける。写真陰画の下にして露光した後、10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルを含む約2.5%のリン酸三ナトリウム溶液に浸した綿球で、露光した層を処理するその際に層の光の当たった部分は除き去られる。これにより像に準じて露呈された銅面を、次に20~22°Cで40°Béの塩化鉄溶液で腐蝕する。凹版印刷

に好適の原版が得られる。

前記感光性材料の溶液は、回転銅シリンダ上に直接層を設けるのにも適し、このシリンダ上に溶液を吹付ガンで塗布する。

2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-エステルと式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-ビス-エステルとの混合物の代りに、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-4-スルホン酸-エステル(ドイツ特許第938233号明細書参照一式9)と式2の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-4-スルホン酸-ビス-エステルとの混合物を用いても、同じ好結果が得られる。

例 8

式1の2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-ビス-エステル2gと、2・3・4-トリオキシベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド(2)-5-スルホン酸-エステル2gと、m-クレゾール-ホルムアルデヒド樹脂-ノボラック5gとを、グリコールモノメチルエーテル80cm³とグリコールモノエチルエーテル20cm³の混合物に溶解し、ゴマ油0.3gと塩酸ローズアニリン(前掲シユルツ染料表参照)0.5gを添加し、溶液を濾過した後、これをもつてアルミニウムと銅のバイメタル金属ハク上に常法で遠心流し込機により層を形成させる。透明陽画の下にして露光した後、露光した層の光の当たった部分を、10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルを含む約2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で綿球を用いて処理することにより除き去る。それから露呈した銅面を、水100cm³中に160gのFe(NO₃)₃・9H₂Oを含む硝酸鉄溶液で蝕刻する。得られる平版およびオフセット印刷用の原版をもつて、極めて高い刷り上り率が得られる。アルミニウム-銅の代りに、銅-銅のバイメタル金属ハクを用いても、同じく好結果が得られる。

例 9

式4の2・3・4-トリオキシ-2'-クロル-ベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジアジド-5-スルホン酸-ビス-エステル2gと、2・3・4-トリオキシ-2'-5'-ジメトキシ-ベンゾフェノン-ナフトキノ-ン(1・2)-ジア

ジドー(2)-5-スルホン酸エステル(ドイツ特許第938233号明細書参照一式19) 2 gと、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂-ノボラック 8 gとを、グリコールモノメチルエーテル 50cm³とグリコールモノエチルエーテル 30cm³と酢酸ブチル 20cm³との混合物に溶解し、ヒマシ油 0.2 gと塩酸ローズアニリン(前掲シムルツ染料表参照) 0.5 gとを添加し、溶液を濾過し、これをもつてアルミニウム層と銅層とクロム層より成る金属ハク上に層を形成させる。写真陰画の下にして露光した後、露光した層の光に当たった部分を、約10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルをも含む2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で、綿球を用いて処理することにより除去する。引続きハクを流水で洗い、熱風で乾かしてから、蝕刻する。クロムの蝕刻は米国特許第2687345号により塩化カルシウムと塩酸とグリセリンの混合物を用いて行なうが、その際にクロム層の下にある銅面は腐蝕されない。得られる平版およびオフセット印刷用の原版では印刷要部が銅から成り、非印刷面はクロムから成るものである。

例 10

例6の記載により操作するが、ただし層支持体としては非電導性の合成樹脂薄板を貼合せた厚さ約30~70μの銅ハクを用いる。結線図を表わす透明陽画の下にして露光し、層の光の当たった部分を約10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルを含む2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で処理して除去した後、支持体の像を保持する面を流水で洗い、熱風で乾かし、露呈した銅面を室温で40°Beの塩化鉄溶液で腐蝕除去する。こうして電流を通す複写結線が得られる。

非電導性の合成樹脂に貼合せた金属ハクの代りに、真空での金属蒸発により金属鏡面(例えば厚さ約1μ)を設けた透明または不透明の合成樹脂薄板を層支持体として用いても、同じく好結果が得られる。このようにして電気装置用の構成要部を有利に製作することができる。

例 11

例6の記載により操作するが、ただし層支持体としてアルミニウム・ハクを使用する。原本、例えば写真陰画の下にして露光し、層の光の当たった部分を約10~15容量%でグリコールモノメチルエーテルをも含む2.5%のリン酸三ナトリウム溶液で処理した除去した後、アルミニウム・ハクを流水で洗い、熱風で乾かす。先ずアルミニウム上の平均に黒く着色された腐蝕像を作るため、ハク

の像を保持する面を、1 l中に次の成分を含む腐蝕液(腐蝕液I)に浸した綿球で拭うことにより室温で1~2分間腐蝕する:

塩化カルシウム	297.0 g
塩化鉄(工業用)	255.6 g
濃塩酸(工業用)	132.0 cm ³
80%硝酸	7.9 cm ³
水	残 部

ハクを水洗いせずに、引続き約2分間次の溶液(腐蝕液II)で腐蝕する:

塩化カルシウム	450.0 g
塩化鉄(工業用)	55.0 g
80%硝酸(工業用)	12.0 cm ³
濃塩酸(工業用)	24.0 cm ³
塩化第二銅(CuCl ₂ ·2H ₂ O)	7.5 g
水	残 部

用いた原本と逆の均等に黒く着色された腐蝕像を生じるから、これを次のようにしてオフセット印刷機で色保持体として使用することができる。即ち腐蝕した後、光が当たらないでハク上に残った層の部分を溶剤、例えばグリコールモノエチルエーテルで溶解除去し引続き露呈したアルミニウムを適当な現像剤によるか定着剤により綿球で処理して保水性にするのである。腐蝕後に腐蝕像を常法でラック処理し、引続き原本により光の当たらない個所を除き去るようにすればこうして作った印刷原版の性能をさらに改善することができる。

例 12

市販の増感しない、有機溶剤を通さない印刷紙葉に、式1のジアゾ化合物の2%グリコールモノメチルエーテル溶液をもつて層を設け、熱風で乾かす、このようにして増感した紙葉を、原本の下にして露光し、光の当たった個所でジアゾ化合物の光分解生成物を、2%のリン酸三ナトリウム水溶液に浸した綿球で処理して除去する。過剰の現像剤を水で洗い流した後、市販の湿潤剤で印刷紙葉を処理し、手動かまたは印刷機で脂肪性印刷インキを施す。印刷紙葉の光の当たらない個所は脂肪性インキを受付ける。

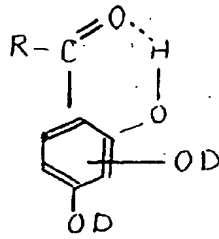
特 許 請 求 の 簡 図

1 特に金属または紙の層支持体と感光層とより成る写真製版用の感光性材料において前記感光層における感光性物質の全部または一部が少くとも一種の一般式

(8)

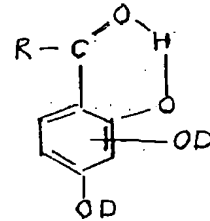
特公 昭 37-18015

成る写真製版用の感光性材料において、前記感光層における感光性物質の全部または一部が少なくとも一種の一般式



〔式中Dはナフトキノーン(1・2)ージアジドー(2)ー4ースルホニル残基またはナフトキノーン(1・2)ージアジドー(2)ー5ースルホニル残基を、Rはアリールまたは置換アリールを表わす〕のナフトキノーン(1・2)ージアジドー(2)ースルホン酸エステルより成ることを特徴とする写真製版用の感光性材料。

2 特に金属または紙の層支持体と感光層とより



〔式中Dはナフトキノーン(1・2)ージアジドー(2)ー4ースルホニル残基またはナフトキノーン(1・2)ージアジドー(2)ー5ースルホニル残基を、Rはアリールまたは置換アリールを表わす〕のナフトキノーン(1・2)ージアジドー(2)ースルホン酸エステルよりなり、かつ少なくともこれと同大の量比でアルカリ可溶性フェノールアルデヒド樹脂ーノボラックを含むことを特徴とする写真製版用の感光性材料。